

ジフェニレンオキシド誘導体に関する研究 (第11報)

β, β' -ジアミノジフェニレンオキシド類の合成

大島好文^{*}・毛海 敬^{**}・宮田勝保^{***}・山口忠男^{****}・沢 富蔵^{*****}

Studies on Derivatives of Diphenylene oxide (XI)

Syntheses of β, β' -Diaminodiphenylene oxides

Yoshibumi OSHIMA Takashi KEUMI Katsuyasu MIYATA
Tadao YAMAGUCHI Tomizo SAWA

(Received Apr. 15, 1968)

2,3-Diaminodiphenylene oxide (mp 166~7°C) was prepared by reduction of 3-amino-2-nitrodiphenylene oxide (mp 228~9°C) with tin and hydrochloric acid in 93.4% yield.

2,7-Diaminodiphenylene oxide (mp 151~2°C) was obtained by reduction of 2,7-dinitrodiphenylene oxide (mp 243~4°C) [with iron and hydrochloric acid in 91.2% yield.

2,8-Diaminodiphenylene oxide (mp 211~2°C) was synthesized by ammonolysis of 2,8-dibromodiphenylene oxide (mp 192~2.5°C) in 76.7% yield which was obtained by bromination of Diphenylene oxide with dioxane-dibromide at 80°C.

3,7-Diaminodiphenylene oxide (mp 153~4°C) was synthesized by ammonolysis of 3-amino-7-bromodiphenylene oxide (mp 166~7°C) in 50% yield.

Also, 3,7-Diaminodiphenylene oxide (mp 153~4°C) could be prepared by alkali fusion (40% caustic soda solution) of sodium salt of 2,2'-benzidinedisulfonic acid in 73.5% yield,

The former compound coincided with the latter compound by mixed melting method.

ジフェニレンオキシド(D)の4つの β -位置のいずれか2つにアミノ基をもつジアミノ体としては、2,3-, 2,7-(3,8-), 2,8-および3,7-ジアミノジフェニレンオキシド(DAD)などがあげられる。これらのおのおのを、図1の経路にしたがって合成し、いろいろの知見を得たので報告する。

図1のうちで、2,7-(または3,8-)ジニトロジフェニレンオキシド(A)¹⁾、3-アミノ-2-ニトロジフェニレンオキシド(B)²⁾および3-アミノ-7-ブロムジフェニ

レンオキシド(C)³⁾⁴⁾までの合成については、すでに報告したので、これからあとの合成について述べることにする。

1 2,3-ジアミノジフェニレンオキシド (2,3-DAD)

W. Borsche ら⁵⁾は3-アミノ-2-ニトロジフェニレンオキシド(B)をスズと塩酸とで還元し、mp166°Cの2,3-DADを得ているが、反応条件、収率などの記載がなく不明の点が多い。また Gilman ら⁶⁾は2-プロ

*教授 **助手 ***学生(現在日華化学工業KK) ****学生(現在トヨタ車体KK) *****学生(現在三菱レーヨンKK)

表 2

実験 No.	2,8- DBD (g)	24%ア ンモニ ア水 (g)	酢酸銅 (g)	反 応 時 間 (hr)	反応圧力 (kg/cm ²)	粗 生 成 物			2,8-DAD			回収原料 (g)
						mp, °C	g	%	mp, °C	g	%	
11	5	43	0.5	2	50~5	192~8	3.1	103	211.5~2	0.95	31.6	0.2
12	5	43	0.5	4	〃	202~6	3.0	100	211~2	2.3	76.7	—
13	5	43	0.5	6	〃	202~5	3.0	100	209~10	1.7	57.0	—
14	5	43	0.5	4	40±1	176~8.5	3.8	—	209.5~10.5	1.2	40.0	1.5
15	5	43	0.5	4	65±1	202~4	3.0	100	209.5~10.5	1.2	40.0	—
16	10	43	1.0	4	50~5	197~201.5	6.0	100	209~11	2.0	33.4	—
17	5	43	—	4	〃	190.5~1	5.0	—	—	—	—	4.9
18	5	43	a) 0.5	4	〃	198~203.5	3.0	100	209.5~10.5	1.3	44.4	—

a) Cu₂Cl₂

か収率の向上がみとめられた。

つぎの2,8-DBDから2,8-DADを導く文献はみあたらない。そこで2-ブロムジフェニレンオキシドから2-アミノジフェニレンオキシドを合成する文献¹²⁾を参照して、オートクレーブ中で2,8-DBDをアンモノリス化する反応条件、触媒などについて調べた。すなわち、2,8-DBD、アンモニア水および触媒を所定の圧力および時間で反応させ、ろ過、N-塩酸で抽出し塩酸を加えて、2,8-DADを塩酸塩として集め、アンモニア水で遊離させ、アリコールから再結晶した。

はじめに得た沈殿について臭素の定性試験を行ない未反応2,8-DBDが存在しないときは、塩酸抽出をばぶき、直にアルコールから再結晶した。結果は表2のとおりである。

この場合オートクレーブには温度計がついていなかったが、アンモニアの示す圧力から反応温度を推定できると考えた。表2において、No.11は反応時間の不足のため、No.14は圧力が低いため、No.17は触媒の不在のため、いずれも未反応2,8-DBDが回収されている。反応時間については2 hr (No.11) でも、6 hr (No.13) でも、4 hr (No.12) より収率がよくない結果になった。圧力についても、50kg/cm² (No.12) より高く (No.15) ても、低く (No.14) ても収率はよくないことがわかった。2,8-DBDとアンモニアのモル比を小さくした場合 (No.16) および触媒に塩化第一銅を用いた場合

(No.18) いずれも収率はよくなかった。表2から明らかなように、2,8-DBDに対し、理論の20倍量の24%アンモニア水を用い、50~5 kg/cm²で4 hr反応させ、mp211~2°C (文献値⁵⁾ mp 213°C) の2,8-DADを最高収率76.7%で得た。

4 3,7-ジアミノジフェニレンオキシド (3,7-DAD)

3-アミノ-7-ブロムジフェニレンオキシド(C)から3,7-DADを導く文献は見あたらないので、2-ブロムジフェニレンオキシドから2-アミノジフェニレンオキシドを合成する文献¹²⁾を参照した。触媒として臭化第一銅を用い、反応時間と収率との関係を調べた結果は表3のとおりである。

この表から明らかなように反応時間を長くするほど収率は高くなることを知った。3,7-DADの確認にはつぎに述べる別途合成により得られた標品との混融試験によった。

3,7-DADは、またつぎの経路によりニトロベンゼンからも合成することができる。

まずニトロベンゼンを25% 発煙硫酸でスルホン化し¹⁸⁾、生成スルホン酸のナトリウム塩を亜鉛と塩化アンモニウムとで中性還元してヒドロキシアミノベンゼンスルホン酸のナトリウム塩とし、ついで亜鉛とカセイソーダとでアルカリ還元してアゾおよびアゾキシペ

表 3

実験 No.	C (g)	24%ア ンモニ ア水 (g)	Cu ₂ Br ₂ (g)	反 応 時 間 (hr)	反応温度 (°C)	反応圧力 (kg/cm ²)	粗 生 成 物			3,7-DAD			回 収 料 原 料 %
							mp, °C	g	%	mp, °C	g	%	
21	1	10	2	5	200~14	21~5	135~43	0.35	46.7	148~52	0.2	26.7	—
22	3	30	6	10	200~10	27~40	151~4.5	1.4	70.0	150~3	1.1	55.0	1.7
23	3	30	6	15	200~10	32~40	146.5~53	1.8	90.0	150~2	1.3	65.0	1.7

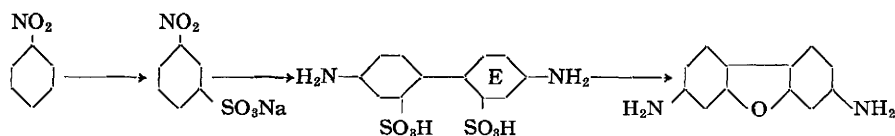


表 4

実験 No.	E (g)	NaOH (40%) (g)	圧 力 (kg/cm ²)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	粗 生 成 物			3,7-DAD			回収原料 %
						mp, °C	g	%	mp, °C	g	%	
31	8	73.6	25~40	256~80	8	153	1.15	29.4	153~4	0.35	8.6	42.3
32	30	276	36~38	268~80	16	152~4	10.0	73.5	153~4	4.1	30.1	19.5

ンゼンジスルホン酸のナトリウム塩とし、最後に亜鉛で中性還元してヒドラゾベンゼンジスルホン酸のナトリウム塩に導き、酸によってベンジジン転移させて2,2'-ベンジジンジスルホン酸を得た¹⁸⁾。

このものをナトリウム塩にかえ、常圧下ルツボ中で230~250°Cにおいて5 hr アルカリ溶融して、3,7-DADにいたる中間体と考えられる2,2'-ジオキシン-4,4'-ジアミノジフェニルを合成しようとしたが、目的を達することはできなかった。

そこで、文献¹⁴⁾にしたがい、2,2'-ベンジジンジスルホン酸のナトリウム塩(E)と40%カモイソーダ水溶液とをオートクレーブ中で8 hr 加圧反応させて一きよに3,7-DADを合成した。この場合表4に見られるように文献よりも反応時間を長く(No.32)した方が、収率はよくなることを知った。

ここで得られた3,7-DADは合成経路から見てたしかに3,7-位置にアミノ基を1こづつ持っており、標品の窒素分析値が計算値によく一致することから3,7-DADであることが認められる。

実 験 の 部

1 2,3-ジアミノジフェニレンオキシド(2,3-DAD)の合成

300mlの3つ口フラスコ内でmp 228~9°Cの3-アミノ-2-ニトロジフェニレンオキシド²⁾(B), 9 gを濃塩酸68ml(理論の3.4倍)にてよく分散させ、50~55°Cまで昇温した。ついで、よくカキマゼながら市販スズ粉末18 gを40minを要して加え、のち同じ温度で1 hr マキマゼ、10minで90~97°Cに昇塩し、さらに1 hr カキマゼた。水170mlを加えて加熱し、反応中に生じた白沈を溶解させ、熱口過、冷却、沈殿を口過、水250mlから再結晶した。この結晶を水100mlに分散させ、アンモニア水を加えてアルカリ性となし、口過して mp

166~7°Cの2,3-DAD 6.7 gを得た。再結晶母液を濃縮、冷却、口過して得られた結晶から同様にして mp 165~6°Cの2,3-DAD 0.69 gを得た。2,3-DADの合計収量7.3 g(収率93.4%)であった。一部をアルコールから3回再結晶してmp 166~7°Cの2,3-DAD(N, 実験値14.15%, 計算値14.13%)を得た。

2 2,7-ジアミノジフェニレンオキシド(2,7-DAD)の合成

300mlの3つ口フラスコに鉄粉(純度60.1%) 15.2 g濃塩酸(d 1.180) 2.4 mlおよび水100mlをとり、湯浴上で加熱し、5 min後にmp 243~4°Cの2,7-ジニトロジフェニレンオキシド¹⁾(A) 2.5 gを加え、30分後さらに残りのA 2.5 gを加え、沸点で7 hr 反応させた。75°C付近まで放冷し、濃塩酸40mlを加え、冷却、口過した。残留物を熱0.1N塩酸1.5 lで抽出、その液に濃塩酸360mlを加えて冷却、口過して塩酸塩(mpなし, 4.5 g, 収率85.7%)を集め、これを熱水200mlにとかし、熱口過し、口液にアンモニア水を加えて中和し、銀白色板状結晶の2,7-DAD(mp 151~2°C) 3.2 g(収率83.4%)を得た。

さらに反応後沈殿を口過した口液を約100mlまで濃縮し、冷却しこ生じた塩酸塩を集め、同様に処理してmp 151~2°Cの2,7-DAD, 0.3 g(収率7.8%)を得たので、2,7-DADの合計収率は91.2%であった。

2,7-DADの一部をベンゼンから3回再結晶してmp 152°Cの2,7-DAD(N, 実験値14.16%, 計算値14.13%)を得た。

3 2,8-ジアミノジフェニレンオキシド(2,8-DAD)の合成

3・1 2,8-ジブロムジフェニレンオキシド(2,8-DBD)の合成

200mlの3つ口フラスコにジオキササン23 gを入れ、

氷冷下カキマゼながら、等モルの臭素42gを20～25°Cで滴下した。黄色針状の固形物が生成したところへD (mp81.5～3°C) 22gを加え、湯浴上で80°Cに昇温(40°C付近で溶解した)し、8hr反応させた。冷却、口過、水洗、乾燥してmp150～73°Cの粗2,8-DBD 24gを得た。氷酢酸から2回再結晶してmp191.5～2.5°C (uncorr.) の2,8-DBD (文献値¹⁰⁾ mp199～200°C (corr.) 13g (収率30.4%)を得た。

粗2,8-DBDをとった口液を濃縮、冷却、口過してmp73～92°Cの物質6gを得た。これについて氷酢酸による再結晶をくりかえし、2-ブロムジフェニレンオキシド (mp107.5～8°C) 0.1gおよび粗D (mp72～83°C) 0.1gをそれぞれ捕捉した。

3・2 2,8-DBDから2,8-DADの合成

100mlのステンレスオートクレーブ(圧力計のみ、温度計およびカキマゼ機なし)に、2,8-DBD (mp192～2.5°C) 5gおよび酢酸銅0.5gを入れ、これに24%アンモニア水43g(理論の20倍量)を加え、オートクレーブを閉じ、約1hrで圧力を50kg/cm²にあげ50±5kg/cm²で4hr反応させた。放冷し、オートクレーブを開き、口過、水洗したのち、臭素の定性試験を行ない、負の結果を得たので、乾燥してmp202～6°Cの粗2,8-DAD、3g(収率約100%)を得た。アルコールから2回再結晶してmp211～2°C(文献値⁵⁾ mp213°C)の2,8-DAD、2.3g(収率76.7%)を得た。

4 3,7-ジアミノジフェニレンオキシド(3,7-DAD)の合成

4・1 3-アミノ-7-ブロムジフェニレンオキシド(C)のアンモノリシスによる3,7-DADの合成

100mlのステンレスオートクレーブにC (mp166～7°C) 3gを入れ、別に結晶硫酸銅10.3gおよび臭化ソーダ12gを水34mlにとかしたものに、亜硫酸水素ナトリウム3.4gとカセイソーダ1.7gの水21ml溶液を加え、生じた白沈をデカンテーション法で上澄が透明になるまで、よく水洗し、臭化第一銅6gの水黒濁液をつくり、これを加え、つぎに24%アンモニア水30gを加え、オートクレーブを閉じ、200～210°C(圧力27～40kg/cm²)で10hr反応させた。放冷し、オートクレーブを開き、少量の水で内容物を取り出して口過、アルカリ性を示さなくなるまで水洗、乾燥してmp151～4°Cの粗3,7-DAD 1.4g(収率70%)を得た。これを水から再結晶してmp153～4°Cの3,7-DAD 1.0g(収率50%、次記する標品との混融試験で一致)を得

た。再結晶のさいの残留物から原料C(ブロム試験あり)0.05gを回収した。

4・2 ニトロベンゼンからの3,7-DADの合成

4・2・1 m-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムの合成

500mlの4つ口フラスコに25%発煙硫酸(d1.926)369gをとり、カキマゼながら油浴上で70°Cに加温しニトロベンゼン(bp206～7°C)123gを90minを要して滴下した。さらに111～114°Cで35min反応させ、ニトロベンゼンがなくなったので、反応混合物を500gの氷水中に流入し、食塩200gを加えて塩折した。口過、飽和食塩水で酸性のなくなるまで洗浄、乾燥して粗生成物280.5g(NaCl 28%含有)を得た。これを水300mlから再結晶してm-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム228.3g(NaCl 16%含有、収率85.5%)を得た。

このものの一部を、硝酸銀水溶液で白沈が生じなくなるまで水から再結晶をくりかえし、精製品を得てナトリウムを分析した結果(C₆H₄O₆NSNa, Na, 実験値10.15%, 計算値10.22%)計算値とよく一致した。

4・2・2 2,2'-ベンジジンジスルホン酸の合成

500mlの4つ口フラスコにm-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム37.3g(含NaCl 0.8g)をとり、水300mlを加えて分散させ炭酸ソーダを少量加えてpH7.5とし、10°Cに氷冷した。塩化アンモニウム2gを加え(pH7.0)2min間で亜鉛末27g(純度89.7%)を加え、20°Cで20minカキマゼた。さらに30%カセイソーダ水溶液24gを加え(pH10.5)70°Cに加熱し赤味のあるカツ色になったとき加熱をやめ一夜放置した。これに濃硫酸を加えpH7.5とし、80°Cに加熱して亜鉛末9g(純度89.7%)を加えたが脱色しなかったので、さらに濃塩酸を上澄液が透明になるまで加えた(pH7.0)。

口過、水で十分洗浄し、24gの濃塩酸を加え、pH1.0とした。これに微量の亜鉛末を加え、還元が十分いくようにした。結晶が析出しはじめたので、二夜放置、転移を行なわせた。口過、水洗して粗生成物13g(収率46.4%)を得た。ついで多量の水から再結晶して精製品9.05g(収率32.4%)を得た。さらに水から再結晶をくりかえし、ペーパークロマトグラムのバンド(R_f値0.06(n-ブタノール:塩酸=4:1),0.89(水))が一本になるまで精製して分析用試料(N, 実験値7.79%, 計算値8.13%)を得た。

4・2・3 3,7-DADの合成

100mlのオートクレーブに2,2'-ベンジジンジスルホン酸のナトリウム塩 8 g および40%カセイソーダ水溶液73.6 gを入れ、フタを閉じ、256~280°C(圧力25~40kg/cm²)で8 hr反応させた。放冷し、フタを開き、内容物を水で洗い出し、グラスフィルターでろ過、水洗、乾燥してmp 153°Cの粗3,7-DAD, 1.15 g(収率29.4%)を得た。水63mlから再結晶してmp153~4°Cの3,7-DAD (N, 実験値14.03%, 計算値14.13%) 0.35 gを得た。

はじめのロ液を塩酸で酸性にし、濃縮して生じた沈殿をろ過、アセトンおよびベンゼン抽出を行ない、その残留物について、N-亜硝酸ソーダ水溶液(f = 1.2097)でジアゾ化し、消費された亜硝酸ソーダの量から原料2,2'-ベンジジンジスルホン酸ナトリウム3.0 g(回収率42.3%)を逆算した。

反応時間を16hrに延長した場合には、同様に操作して粗3,7-DADの収率73.5%, 原料回収19.5%の結果を得た。

文 献

- 1) 大島, 久保, 沢, 福井大工報 14, 43 (1966)
- 2) 大島, 二三三, 大関, 同上 15, 59 (1967)
- 3) 大島, 立岡, 宮川, 同上 16, 91 (1968)
- 4) 大島, 近藤, 大関, 宮川, 同上 16, 95 (1968)
- 5) W. Borsche & B. Schacke, Ber 56B 2498 (1923)
- 6) H. Gilman et al, J. Am. Chem. Soc. 56, 2473 (1934)
- 7) N. M. Cullinane, J. Chem. Soc. 1932, 2365.
- 8) Hoffmeister, Ann. 159, 215 (1871)
- 9) Bun Hoi & Revé Royer, Rec. Trav. Chim. 67, 175 (1948)
- 10) Yamashiro, Bull. Chem. Soc. Japan, 16, 6 (1941)
- 11) B. Edward, J. Org. Chem. 23, 311 (1958)
- 12) 大島, 福井大工報 13, 193 (1965)
- 13) H. E. Fierz-David & L. Blangey. Grundlegende Operationen der Farben Chemie s. 77.
- 14) Friedländer, 2, 410 (1889)

(昭和43年4月15日受理)